

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 16/50		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/42637 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01098 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1999 (19.02.99)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 07 086.1 20. Februar 1998 (20.02.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80363 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KLAGES, Claus-Peter [DE/DE]; Lützowstrasse 1, D-38102 Braunschweig (DE). HÖLING, Thomas [DE/DE]; Göttingerstrasse 22, D-38106 Braunschweig (DE). THYEN, Rudolf [DE/DE]; Neue Strasse 2A, D-38100 Braunschweig (DE).			
(74) Anwalt: EINSEL, Martin; Jasperallee 1a, D-38102 Braunschweig (DE).			
(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR COATING A SUBSTRATE, AND COATED SUBSTRATE			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BESCHICHTEN EINES SUBSTRATES, SOWIE BESCHICHTETES SUBSTRAT			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for coating surfaces of a substrate (70) in a plasma-activated process at atmospheric pressure. According to said method a first gas phase (1) is placed into a plasma state by means of an electric field and the plasma-activated first gas phase forms a plasma jet (30). Into said plasma jet a second gas phase (2) is introduced which contains one or more coating precursors. The physical-chemical reactions between the plasma-activated first gas phase and the added second gas phase form particle species suitable for depositing a coating. Said particle species suitable for depositing a coating are transported onto the substrate (70) to be coated by the plasma jet and form a coating on said substrate. The invention also relates to a device for carrying out the method, comprising a hollow body (10) for supplying a first gas phase, electrodes (40), a generator (50) suitable for generating an electric field and one or more means for supplying a second gas phase. A coating system produced by means of the method and/or device, comprises silicon and/or carbon and/or hydrogen and/or oxygen and/or nitrogen and/or phosphorus and/or boron and/or tin and/or aluminium and/or titanium and/or zinc and/or selenium. In a substrate coated with said coating system the thickness of the deposited coating system is between 0.001 and 10 μm.</p>			

(57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zum Beschichten von Oberflächen eines Substrates (70) in einem plasma-aktivierten Prozeß bei Atmosphärendruck wird eine erste Gasphase (1) mittels eines elektrischen Feldes in den Plasmazustand versetzt, und die plasma-aktivierte erste Gasphase bildet einen Plasmastrahl (30). In diesen Plasmastrahl wird eine zweite Gasphase (2) eingebracht, welche einen oder mehrere Beschichtungsvorläufer enthält. Durch die physikalisch-chemischen Reaktionen zwischen der plasma-aktivierten ersten Gasphase und der zugemischten zweiten Gasphase werden zur Schichtabscheidung geeignete Teilchen-Spezies gebildet. Die zur Schichtabscheidung geeigneten Teilchen-Spezies werden mit dem gebildeten Plasmastrahl auf das zu beschichtende Substrat (70) transportiert, um auf diesem eine Schicht zu bilden. Bei einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind ein Hohlkörper (10) zum Zuleiten einer ersten Gasphase, Elektroden (40), ein zum Erzeugen eines elektrischen Feldes geeigneter Generator (50) und ein oder mehrere Mittel zum Zuleiten einer zweiten Gasphase vorgesehen. Bei einem Schichtsystem, das mittels des Verfahrens und/oder der Vorrichtung hergestellt ist, weist dieses Silicium und/oder Kohlenstoff und/oder Wasserstoff und/oder Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder Phosphor und/oder Bor und/oder Zinn und/oder Aluminium und/oder Titan und/oder Zink und/oder Selen auf. Bei einem mit dem Schichtsystem beschichteten Substrat liegt die Schichtdicke des abgeschiedenen Schichtsystems bei 0,001 bis 10 µm.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BESCHICHTEN EINES SUBSTRATES,
SOWIE BESCHICHTETES SUBSTRAT**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen eines

10 Substrates in einem plasma-aktivierten Prozeß bei Atmosphärendruck, eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sowie ein nach dem Verfahren insbesondere in der Vorrichtung hergestelltes Schichtsystem sowie ein damit beschichtetes Substrat.

15 Eine plasma-aktivierte Abscheidung von Schichten ist bekannt. Sie ermöglicht bei niedrigen Temperaturen die Beschichtung mit Materialien, die sich ohne Plasma, d.h. rein thermisch, nur bei hoher Temperatur insbesondere in einem CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition-Verfahren) oder überhaupt nicht abscheiden lassen. Beispiel für eine Abscheidung im CVD-Verfahren ist Siliciumoxid, Beispiel

20 für eine ohne Plasma nicht mögliche Abscheidung ist ein Plasmapolymer (R.A.Haefer, Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Springer-Verlag, 1987). Überwiegend wird dabei ein Gleichstrom-(DC), Hochfrequenz- (HF) oder ein Mikrowellenplasma (MW) verwendet. Diese Plasmen sind als sogenannte kalte Plasmen nur bei niedrigen Drücken zu betreiben.

25 Bekannt sind auch Verfahren, bei denen ein sog. thermisches Plasma verwendet und unter Atmosphärendruck beschichtet wird. Diese Verfahren werden als Plasmaspritz-Verfahren bezeichnet. Dabei wird das Gas in einer Bogenentladung hoher Leistung auf eine hohe Temperatur gebracht, um Metall- oder Keramikteilchen, die in die Entladung gebracht werden, aufzuschmelzen und die Schmelztropfen im heißen Gasstrom auf Geschwindigkeiten von über 100 m/sec zu beschleunigen. Unter einer hohen Leistung werden hierbei 5 bis 100 kW und unter einer hohen Temperatur 4000 bis einige 10.000 K verstanden. Die heißen

Schmelztropfen erstarren beim Aufprall auf der zu beschichtenden Fläche und bilden dort die gewünschte Schicht.

Es ist weiterhin eine plasma-aktivierte Abscheidung von Schichten in den sogenannten Barriere- oder Coronaentladungen bei Atmosphärendruck bekannt, DE 195 05 449 C2. Es ist ebenfalls bekannt, in einer Entladung zwischen zwei durch zumindest eine dielektrische Barriere getrennte Elektroden beim Anlegen einer Wechselspannung hinreichender Amplitude aus Acetylen oder anderen eingebrachten Gasen Schichten auf den Elektroden abzuscheiden (Salge, Proceedings der EMRS 1995, Strasbourg, France). Mittels eines solchen Verfahrens können auch Bahnen aus Kunststoffen oder Metalle, welche durch die Entladung geführt werden, beschichtet werden. Die zu beschichtenden Substrate (Bahnen oder Bauteile) liegen während des Beschichtungsprozesses zumeist auf Masse und sind somit Teil der Gegenelektrode. Die Hochspannungselektrode ist in einem Abstand von insbesondere 1 bis 2 mm über dem zu beschichtenden Substrat angeordnet. Während des Beschichtungsprozesses ergibt sich eine Beschichtung beider Elektrodenoberflächen. Die Beschichtung der Gegenelektrode oder der zu beschichtenden Substratoberfläche ist gewollt, wohingegen die Beschichtung der Hochspannungselektrode störend wirkt. Durch die parasitäre Beschichtung der Hochspannungselektrode wird der Beschichtungsprozeß in der Gestalt beeinflußt, daß ein mit der Prozeßzeit sich änderndes Beschichtungsergebnis erzielt wird. Im Extremfall kann dies zu einem Zusetzen des Entladungsspaltes führen. Darüber hinaus ergeben sich durch von der Hochspannungselektrode abgeplatzte Schichtteile auch Störungen auf dem zu beschichtenden Substrat.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen eines Substrates in einem kalten plasma-aktivierten Prozeß mit Temperaturen unter $T = 1000$ K und bei Atmosphärendruck sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zu schaffen, mittels dessen bzw. derer eine Störung des Abscheidungsprozesses durch parasitäre Deposition, also unerwünschte Abscheidung von Material auf Elektroden o.ä. vermieden wird. Die Schicht soll dabei aus einem oder mehreren gasförmigen Beschichtungsvor-

läufem und/oder einem Aerosol und/oder einem pulverförmigen Feststoff auf dem Substrat abgeschieden werden. Das Substrat soll dadurch fehlerfrei ohne Störungsstellen oder -flächen beschichtet werden.

- 5 Die Aufgabe wird mit einem Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 dadurch gelöst, daß eine erste Gasphase mittels eines elektrischen Feldes in den Plasmazustand versetzt wird. Die plasma-aktivierte erste Gasphase bildet einen Plasmastrahl. In den Plasmastrahl wird eine zweite Gasphase eingebracht, welche einen oder mehrere Beschichtungsvorläufer (Prekursoren) enthält. Durch 10 physikalisch- chemische Reaktionen zwischen der plasma-aktivierten ersten Gasphase und der zugemischten zweiten Gasphase werden zur Schichtabscheidung geeignete Teilchen-Spezies gebildet. Bei dem erfindungsgemäß Verfahren wird die zweite Gasphase der aktivierte ersten Gasphase an einer Position zugemischt, die stromabwärts zum Entstehungsort des Plasmas liegt.
- 15 Die zur Schichtabscheidung geeigneten Teilchen-Spezies werden mit dem Plasmastrahl auf das zu beschichtende Substrat transportiert und bilden auf diesem eine Schicht. Mittels einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Hohlkörper zum Zuleiten einer ersten Gasphase, Elektroden, ein zum Erzeugen eines elektrischen Feldes geeigneter 20 Generator und ein oder mehrere Mittel zum Zuleiten einer zweiten Gasphase vorgesehen sind. Bei einem Schichtsystem wird sie dadurch gelöst, daß das auf dem Substrat abgeschiedene Schichtsystem Silicium und/oder Kohlenstoff und/oder Wasserstoff und/oder Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder Phosphor und/oder Bor und/oder Selen und/oder Zinn und/oder Aluminium und/oder Titan 25 und/oder Zink aufweist. Die Aufgabe wird bei einem Substrat, welches mit dem Schichtsystem beschichtet ist, dadurch gelöst, daß die Schichtdicke des abgeschiedenen Schichtsystems bei 0,001 bis 10 μm liegt. Weiterbildungen der Erfindung sind in den jeweiligen abhängigen Ansprüchen definiert.
- 30 Dadurch wird ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen eines Substrates in einem plasma-aktivierte Prozeß bei Atmosphärendruck geschaffen, welches plasma-aktivierte Prozesse auch bei Atmosphärendruck betreiben kann, wobei vorteilhafterweise Investitionskosten für Rezipienten und Pumpen sowie Be-

triebskosten im Vergleich zum Stand der Technik gespart werden, da vor einer Batch-Beschichtung kein Zeitraum des Abpumpens mehr erforderlich ist. Vorteilhaft wird die Hochspannungselektrode während des Beschichtungsprozesses nicht mehr mitbeschichtet, weswegen auch bei längerer Betriebszeit keine Beeinträchtigung des Beschichtungsprozesses bzw. kein Zusetzen des Spaltes zwischen den Elektroden bzw. kein Abplatzen der aufgebrachten Schicht auftritt.

5 Vorzugsweise kann mit Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich von 0,01 bis 10 m/s gearbeitet werden. Vorteilhaft können mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erheblich dünnerne Schichtdicken erzeugt werden als mit dem Plasmaspritz-Verfahren. Dort beträgt die Schichtdicke 100 µm bis zu einigen Millimetern, da die zur Herstellung verwendeten Pulverteilchen eine Größe von 5 bis 10 µm aufweisen. Erfindungsgemäß werden Schichtdicken zwischen 1 nm und 10 µm erzeugt, was mit dem Plasmaspritz-Verfahren systembedingt nicht möglich ist.

10 Vorteilhaft kann erfindungsgemäß auch mit gasförmigen Prekursoren, d.h. chemischen Ausgangsverbindungen, und/oder Aerosolen und/oder festen pulverförmigen Partikeln beschichtet werden, wobei gasförmige Prekursoren und/oder Aerosole bevorzugt sind. Hierdurch ergeben sich größere Variationsmöglichkeiten für das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren.

15 Vorzugsweise wird eine erste Gasphase während des Durchströmens des Hohlkörpers in den Plasmazustand verwandelt. Am Ende des Hohlkörpers tritt dabei ein Plasmastrahl aktiviert aus. Besonders bevorzugt wird die erste Gasphase in dem Hohlkörper durch darin vorgesehene Elektroden in das Plasma verwandelt. Eine der Elektroden kann dabei vorzugsweise die elektrisch leitfähige Wandung des Hohlkörpers selbst darstellen. Der die Elektroden speisende Generator gibt dabei vorzugsweise eine Wechselspannung mit einer vorbestimmten geeigneten Amplitude ab. Es kann aber auch Gleichspannung zum Erzeugen eines Gleichfeldes vorgehalten werden. Der Verlauf der Wechselspannung ist vorzugsweise sinusförmig oder kann auch komplizierter gestaltet sein. Beispielsweise kann

auch eine gepulste Gleichspannung oder eine gepulste Sinusspannung vorgesehen werden.

Vorzugsweise wird in einem Frequenzbereich von 0,01 Hz bis 100 MHz, insbesondere von 50 Hz bis 100 kHz gearbeitet.

Die Ausbildung einer ungewollten heißen Entladung oder Bogenentladung zwischen den Elektroden, wie sie beim Stand der Technik bekannt ist und zur Zerstörung der Elektroden bzw. des zu beschichtenden Substrates oder der abgeschiedenen Schicht führt, wird vorteilhaft dadurch vermieden, daß die Gasströmung zusammen mit der zeitlich variablen Spannung an den Elektroden vorgesehen ist. Dabei können auch ein Dielektrikum oder mehrere Dielektrika zwischen den Elektroden und dem Plasma zusätzlich vorgesehen werden.

15 Vorzugsweise ist die Geschwindigkeit des Plasmastrahls nach dem Mischen der ersten und zweiten Gasphase größer als eine kritische Geschwindigkeit. Besonders bevorzugt liegt die Geschwindigkeit des Plasmastrahls nach dem Mischen über etwa 5 cm/s.

20 Vorzugsweise werden als erste Gasphase Gase oder Gasgemische zugeführt, welche keine Depositionen von Schichten mit Dicken von mehr als 10 nm ermöglichen oder aber solche, welche gar keine Schichtdeposition auf den Elektroden oder den Hohlkörperwänden verursachen können. Daher eignen sich besonders Edelgase wie Argon oder aber Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff,

25 Distickstoffmonoxid, Tetrafluormethan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Schwefelhexafluorid oder geeignete Gemische dieser Gase.

Besonders bevorzugt sind ein oder mehrere seitlich des Hohlkörpers angeordnete mischungsfördernde Mittel vorgesehen, durch welche die zweite Gasphase 30 in das am Ende des Hohlkörpers als Strahl austretende Plasma der ersten Gasphase einströmt. Die zweite Gasphase enthält vorzugsweise einen oder mehrere für die Abscheidung geeigneten gasförmigen Prekursor oder gasförmige Prekursoren und/oder bei Verwendung eines Aerosols feine Tröpfchen einer flüssigen

Phase und/oder das Pulver einer festen Phase. Die zweite Gasphase wird durch den austretenden Plasmastrahl der ersten Gasphase aktiviert, um die gewünschten chemischen Substanzen dadurch zur Abscheidung einer Schicht anzuregen. Der Aktivierungsprozeß kann dabei ein Energieübertrag aus dem

5 Plasmastrahl, eine Oxidation oder ein anderer physikalisch-chemischer Prozeß sein.

Diese physikalisch-chemische Reaktion findet hinter den zur Zufuhr der ersten und zweiten Gasphase verwendeten mischungsfördernden Mittel, insbesondere

10 in der Ausformung als Düsen, im freien Raum statt. Dadurch wird erreicht, daß sich die zur Deposition geeigneten, durch die physikalisch-chemische Reaktion gebildeten Produkte nicht mehr auf den Elektroden oder in den mischungsfördernden Mitteln niederschlagen können, sondern wunschgemäß auf dem zu beschichtenden Material. Um dies störungsfrei erreichen zu können, wird die

15 Geschwindigkeit des Plasmastrahls nach dem Zusammentreffen der ersten und zweiten Gasphase größer gewählt als eine kritische Geschwindigkeit, welche bei Atmosphärendruck und einem Abstand zwischen der Mischstelle und dem Ende des mischungsfördernden Mittels von einem bevorzugten Wert von 1 cm bei etwa 5 cm/s liegt. Bei Wahl eines anderen Abstandes zwischen Mischstelle und

20 diesem Ende können sich dabei andere kritische Geschwindigkeiten ergeben.

Zum Abscheiden von oxidischen Schichten wird der Abscheideprozeß vorzugsweise bei normaler Luftumgebung betrieben. Zum Abscheiden nicht-oxidischer Schichten, beispielsweise von Plasmapolymeren, wird die Umgebung inert gegenüber der sich ausbildenden Schicht gehalten. Vorzugsweise wird mit einer Mantelströmung aus Stickstoff oder aber in einer mit Stickstoff gespülten geschlossenen Atmosphäre, insbesondere in einem geschlossenen Container, gearbeitet.

30 Besonders bevorzugt enthält die zweite Gasphase Kohlenwasserstoff und/oder eine siliciumorganische Verbindung und/oder metallorganische Verbindung und/oder bor-, phosphor- oder selenorganische Verbindungen. Vorzugsweise ist

eine zinn- und/oder titan- und/oder aluminium- und/oder zinkorganische Verbindung als metallorganische Verbindung vorgesehen.

Vorzugsweise wird auf dem Substrat ein Schichtsystem bestehend aus Siliciumoxid oder einer Kohlenwasserstoffverbindung oder einer Verbindung aus Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff oder einer Verbindung aus Silicium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff oder einer Verbindung aus Silicium, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff abgeschieden. Alternativ oder zusätzlich kann eine beliebig gestaltete Verbindung aus Metallen, wie Zinn, Titan, Aluminium, Zink und/oder aus Selen, Bor, Phosphor abgeschieden sein. Die Schichtdicke liegt dabei vorzugsweise bei 0,001 bis 10 µm. Eine solche Schicht wird als haftvermittelnde Schicht oder als Korrosionsschutzschicht oder zur Modifizierung der Oberflächenenergie des Substrates verwendet. Die Schicht kann auch eine mechanische, elektrische oder optische Funktion aufweisen.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung werden im folgenden Ausführungsbeispiele anhand der Zeichnungen beschrieben. Diese zeigen in:

5 **Figur 1** eine Prinzipskizze der erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Beschichten mit einem Plasmastrahl und

Figur 2 eine Prinzipskizze einer zweiten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Beschichten mit einem Plasmastrahl.

10 **Figur 1** beschreibt eine Prinzipskizze einer ersten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Beschichten eines Substrates 70. Die Vorrichtung weist hierzu einen Hohlkörper 10 auf. Der Hohlkörper kann einen beliebig geformten Querschnitt aufweisen. Vorzugsweise ist er im Querschnitt rund, quadratisch oder rechteckig.

15 15 Die Wandung 11 des Hohlkörper 10 begrenzt einen Innenraum 12. In diesem Innenraum des Hohlkörper sind zwei Elektroden 40 angeordnet. Vorzugsweise liegt eine Elektrode auf Massepotential. Sie werden über Leitungen 41 mit einem Generator 50 verbunden. Dieser speist die Elektroden mit einer Wechselspannung geeigneter Amplitude. Der Spannungsverlauf kann sinustörmig oder 20 auch komplizierter gebildet sein.

25 Neben dem Hohlkörper 10 sind in einem Winkel zu diesem angeordnet auf zwei Seiten mischungsfördernde Mittel 20, 21 vorgesehen. Diese sind vorzugsweise zylinder- oder rohrförmig. Sie weisen jeweils eine Wandung 22, 23 auf, welche einen jeweiligen Innenraum 24, 25 begrenzt.

Das Substrat 70 ist in einem vorbestimmten Abstand zum Hohlkörper 10, im wesentlichen senkrecht zu diesem angeordnet. Vorzugsweise wird es mit einer konstanten Geschwindigkeit an diesem vorbeibewegt.

30 30 Für den Beschichtungsvorgang wird eine erste Gasphase 1 in den Innenraum 12 des Hohlkörper 10 von dessen hinterem Ende 14 eingeleitet. Die erste Gasphase 1 durchströmt den Hohlkörper mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit. Durch

die an den Elektroden 40 anliegende Wechselspannung wird eine Aktivierung der ersten Gasphase hervorgerufen, wodurch sich der gewünschte Plasmastrahl 30 ausbildet. Dieser strömt in Richtung zum vorderen Ende 13 des Hohlkörpers 10. Dort tritt er aus dem Hohlkörper 10 aus. Die in dem Hohlkörper angeordnete 5 Elektrode 40 ist von einem Dielektrikum 44 umgeben.

Durch die beiden mischungsfördernden Mittel 20, 21 wird von deren hinteren Enden 28, 29 eine zweite Gasphase 2 eingeleitet. Die Mittel 20, 21 sind vorzugsweise Düsen. Die zweite Gasphase 2 durchströmt mit einer vorgegebenen 10 Geschwindigkeit die beiden Mittel 20, 21 und tritt an deren jeweiligem vorderen Ende 26, 27 aus. Die zweiten Gasphasen 2 treffen dabei in den Plasmastrahl 30 im Bereich einer Mischstelle 60. Hier tritt eine physikalisch-chemische Reaktion auf, welche zur Beschichtung der Oberfläche 71 des Substrates 70 führt. Auf dem Substrat 70 bildet sich auf dessen Oberfläche die gewünschte Schicht 72 15 aus.

In **Figur 2** ist eine zweite Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Beschichten eines Substrates 70 mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. In diesem Fall wird die Beschichtungsvorrichtung an dem zu 20 beschichtenden ruhenden Substrat vorbeibewegt, in Richtung des Pfeiles. Beispielsweise dient diese Vorrichtung gemäß **Figur 2** zum Abscheiden von Siliciumoxid. Anstelle des Hohlkörpers 10 mit gleichmäßigem Durchmesser, wie er in **Figur 1** dargestellt ist, wird gemäß der zweiten Ausführungsform nach **Figur 2** ein im wesentlichen zylindrisches Rohr 15 mit einem verjüngten vorderen Ende 25 16 vorgesehen. Das vordere Ende 16 bildet eine vordere Öffnung 17. Das zylindrische Rohr 15 bildet die eine erforderliche Gegenelektrode und liegt auf Massepotential. Es ist daher über die Leitung 41 mit dem das elektrische Feld erzeugenden Generator 50 verbunden.

30 Die Hochspannungselektrode wird durch ein stiftförmiges Element 42 gebildet, welches im wesentlichen zentral in dem zylindrischen Rohr 15 vorgesehen und über die Leitung 41 mit dem Hochspannungsausgang des Generators 50 verbunden ist. Die Hochspannungselektrode selbst ist von dem Dielektrikum 44 um-

geben, welches dünn, insbesondere 1 bis 2 mm dick ist. Hochspannungselektrode und Dielektrikum werden von dem gebildeten Plasma umgeben. Der Abstand zwischen dem Dielektrium der Hochspannungselektrode und der Innenwandung 19 des zylindrischen Rohres 15 liegt im Millimeterbereich.

5

Die beiden seitlich mit einem Abstand von der zentralen vorderen Öffnung 17 des zylindrischen Rohres 15 angeordneten mischungsfördernden Mittel 20, 21 weisen einen besonders kleinen Durchmesser auf. Durch sie wird wiederum die zweite Gasphase in den sich innerhalb des zylindrischen Rohres 15 ausbildenden Plasmastrahl eingeblasen.

10 Beispielsweise kann das zylindrische Rohr 15 aus Edelstahl bestehen und einen Durchmesser von 1,2 cm aufweisen. Das vordere Ende verjüngt sich dabei beispielsweise auf einen Durchmesser der vorderen Öffnung 17 von 0,8 cm. Die 15 Elektrode 42 kann beispielsweise ein Stift mit einer Länge von 2 cm und einem Durchmesser von 4 mm sein. Die Dicke des Dielektrikums beträgt 1 mm. An dem zylindrischen Rohr 15 kann zum Betrieb der Entladung eine Sinuswechselspannung von 12 kV (Spitzen-Spannung) und einer Frequenz von 20 kHz angelegt werden. Die erste Gasphase 1 kann beispielsweise Luft mit einem 20 Volumenstrom von 12 Litern pro Minute sein. Dieser strömt durch das zylindrische Rohr 15 dabei dann mit einer Gasgeschwindigkeit von etwa 400 cm/s im Bereich der vorderen Öffnung 17 des Rohres. Die beiden mischungsfördernden Mittel 20, 21 sind beispielsweise in einem Abstand von 1 cm von der vorderen Öffnung 17 des zylindrischen Rohres 15 angeordnet. Sie weisen beispielsweise 25 einen Durchmesser von 1 mm auf und werden von einer zweiten Gasphase in Form eines etwa mit 1 Volumenprozent HMDSO (Hexamethyldisiloxan) beladenen Stickstoffstromes von beispielsweise 0,8 l/min (insgesamt) durchströmt. Die Gasgeschwindigkeit beträgt dabei etwa 850 cm/s. Das Substrat 70 weist beispielsweise einen Abstand von 2 cm von der vorderen Öffnung 17 des zylindrischen Rohres 15 auf. Es besteht vorzugsweise aus Metall, insbesondere aus 30 Aluminium. Die von dem Plasmastrahl erfaßte Fläche beträgt dabei dann etwa 2 cm². Auf einer Fläche dieser Größe kann sich bei alternativ gewähltem statio-

nären Betrieb bei einer Kontaktzeit von etwa 1 s eine Siliciumdioxid-Schicht von etwa 0,4 μ m Dicke abscheiden.

Bezugszeichenliste

1 erste Gasphase
2 zweite Gasphase

5
10 Hohlkörper
11 Wandung

12 Innenraum
13 vorderes Ende
10 14 hinteres Ende
15 zylindrisches Rohr
16 verjüngtes Ende
17 vordere Öffnung
19 Innenwandung

15
20 mischungsförderndes Mittel
21 mischungsförderndes Mittel

22 Wandung
23 Wandung

20 24 Innenraum
25 Innenraum
26 vorderes Ende
27 vorderes Ende
28 hinteres Ende
25 29 hinteres Ende

30 Plasmastrahl

40 Elektroden
30 41 Leitungen
42 Elektrode/Stift
44 Dielektrikum

50 Generator

60 Mischstelle

5 70 Substrat

71 Oberfläche

72 Schicht

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Beschichten von Oberflächen eines Substrates in einem plasma-aktivierten Prozeß bei Atmosphärendruck,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine erste Gasphase (1) mittels eines elektrischen Feldes in den Plasmazustand versetzt wird,
- 10 10 daß die plasma-aktivierte erste Gasphase (1) einen Plasmastrahl (30) bildet,
daß stromabwärts zum Entstehungsort des Plasmastrahls in den Plasmastrahl (30) eine zweite Gasphase (2) eingebracht wird, welche einen oder mehrere Beschichtungsvorläufer enthält,
daß durch physikalisch-chemische Reaktionen zwischen der plasma-akti-15 vierten ersten Gasphase (1) und der zugemischten zweiten Gasphase (2) zur Schichtabscheidung geeignete Teilchen-Spezies gebildet werden, und
daß die zur Schichtabscheidung geeigneten Teilchen-Spezies mit dem Plasmastrahl (30) auf das zu beschichtende Substrat (70) transportiert werden und auf diesem eine Schicht (72) bilden.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die erste Gasphase (1) einen Hohlkörper (10, 15) durchströmt, welcher Elektroden (40, 41, 19) zum Erzeugen des elektrischen Feldes aufweist, und
25 25 daß der Plasmastrahl (30) beim Ausströmen aus dem Elektrodenbereich gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
30 30 daß ein elektrisches Wechselfeld zum Erzeugen des Plasmazustandes vorgesehen wird, wobei das Wechselfeld durch mit Wechselspannung beaufschlagte Elektroden (40, 42, 19) erzeugt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das elektrische Wechselfeld durch sinusförmigen Spannungsverlauf oder gepulsten Gleichspannungsverlauf oder gepulsten Sinusspannungsverlauf
5 erzeugt wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Plasma durch Gase oder Gasgemische erzeugt wird, die keine
10 Abscheidung von Schichten mit Dicken von mehr als 10 nm oder die gar keine Schichtabscheidung auf den Elektroden und/oder Hohlkörperwänden
(11, 19) verursachen.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
15 **dadurch gekennzeichnet,**
daß das Plasma aus einem der Stoffe Edelgas, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Distickstoffmonoxid, Tetrafluormethan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Schwefelhexafluorid allein oder einem Gemisch aus zumindest zwei der Gase erzeugt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß zum Abscheiden oxidischer Schichten der Prozeß in normaler Luftum-
gebung betrieben wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß zum Abscheiden nicht-oxidischer Schichten der Prozeß in gegenüber der
sich ausbildenden Schicht inerter Umgebung betrieben wird, insbesondere
30 mit einer Mantelströmung aus Stickstoff oder in einer mit Stickstoff gespülten geschlossenen Umgebung.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß für den Plasmastrahl eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,01 bis 100
m/s, insbesondere von 0,2 bis 10 m/s, vorgesehen ist.

5

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Strömungsgeschwindigkeit der zweiten Gasphase größer eingestellt
wird als die Strömungsgeschwindigkeit der plasma-aktivierten ersten Gas-
phase.

10

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Beschichtungsvorläufer gasförmig, ein Aerosol und/oder ein pulver-
förmiger Feststoff ist.

15

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine zweite Gasphase zugeführt wird, die Kohlenwasserstoff und/oder
eine siliciumorganische Verbindung und/oder eine metallorganische Verbin-
dung und/oder eine bor-, phosphor- oder selenorganische Verbindung ent-
hält.

20

13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zweite Gasphase eine zinn- und/oder titan- und/oder aluminium-
und/oder zinkorganische Verbindung enthält.

25

14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Hohlkörper (10, 15) zum Zuleiten einer ersten Gasphase (1), Elektroden (40, 42, 19), ein zum Erzeugen eines elektrischen Feldes geeigneter Generator (50) und ein oder mehrere Mittel (20, 21) zum Zuleiten einer zweiten Gasphase (2) vorgesehen sind, wobei die Plasmabildung zwischen zwei Elektroden (40; 42, 19) erfolgt, die unterschiedliches elektrisches Potential aufweisen.

10 15. Vorrichtung nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die ein oder mehreren Elektroden (19, 40, 42) innerhalb oder außerhalb des Hohlkörpers (10, 15) angeordnet und/oder Teil des Hohlkörpers sind.

15 16. Vorrichtung nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine der Elektroden eine elektrisch leitfähige Wandung (19) des Hohlkörpers ist.

20 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Hohlkörper (15) rohrförmig und sich an dem vorderen Ende (16) verjüngend gebildet ist und einen eckigen, runden, elliptischen oder ungleichmäßig geformten Querschnitt aufweist.

25 30 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß zumindest eine der Elektroden ein Dielektrikum (44) als Isolierung gegenüber dem Plasma aufweist.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 18,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine oder mehrere mischungsfördernde Mittel (20, 21) als Mittel zum Zuleiten der zweiten Gasphase vorgesehen sind, die insbesondere seitlich 5 des Hohlkörpers (10, 15) angeordnet sind.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 19,

dadurch gekennzeichnet,

daß Mittel vorgesehen sind zum Anordnen eines zu beschichtenden 10 Substrates in einem vorbestimmbaren Abstand vom Hohlkörperaustritt des Plasmastrahles, von insbesondere 0,1 bis 100 cm.

21. Vorrichtung nach Anspruch 20,

dadurch gekennzeichnet,

15 daß der Abstand 0,5 bis 10 cm beträgt.

22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 13

dadurch gekennzeichnet,

daß das auf einem Substrat abgeschiedene Schichtsystem Silicium und/oder 20 Kohlenstoff und/oder Wasserstoff und/oder Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder Phosphor und/oder Bor und/oder Selen und/oder Zinn und/oder Aluminium und/oder Titan und/oder Zink aufweist.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 oder Anspruch 22,

25 dadurch gekennzeichnet,

daß die Schichtdicke des abgeschiedenen Schichtsystems bei 0,001 bis 10 µm liegt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, 22 oder 23,

30 dadurch gekennzeichnet,

daß eine Frequenz von 0,01 Hz bis 100 MHz, vorzugsweise von 50 Hz bis 100 kHz, angelegt wird.

25. Verwendung einer nach einem der vorstehenden Ansprüche erhaltenen Schicht als haftvermittelnde Schicht oder als Korrosionsschutzschicht oder zur Modifikation der Oberflächenenergie.
- 5 26. Verwendung einer nach einem der vorstehenden Ansprüche erhaltenen Schicht als mechanische oder elektrische oder optische Funktionsschicht.

1 / 2

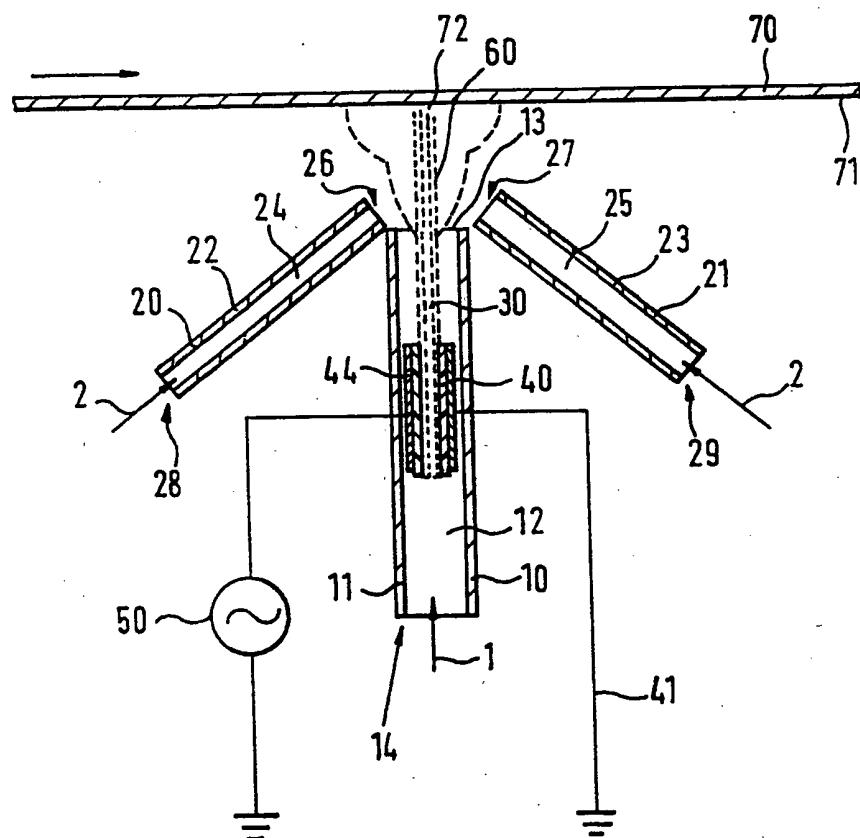


Fig.1

2/2

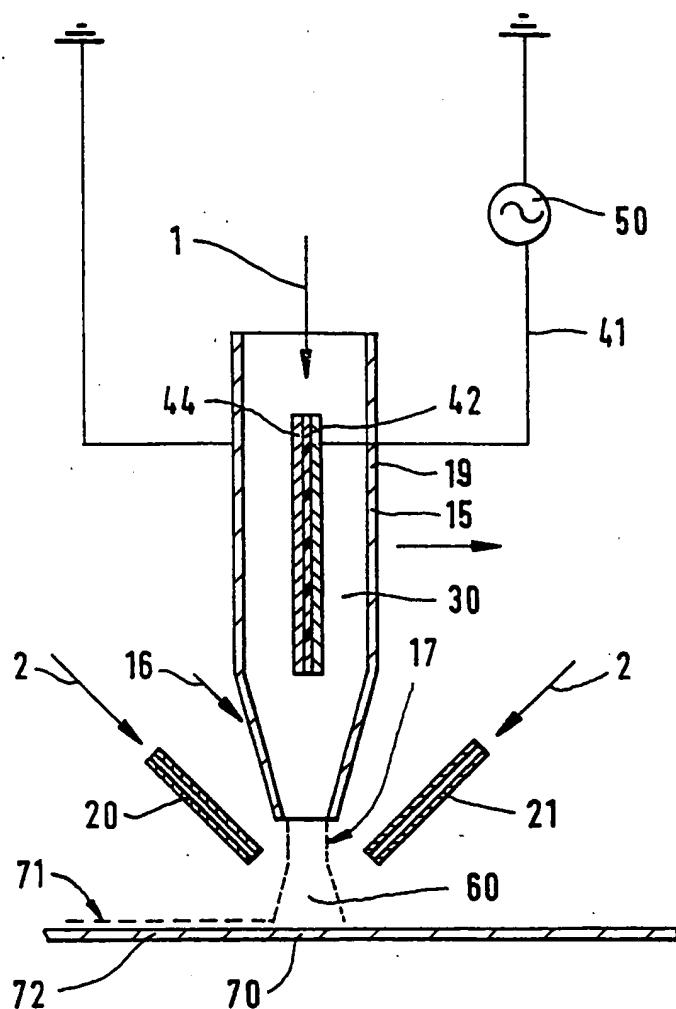


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No
PCT/EP 99/01098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C16/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 727 508 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 21 August 1996</p> <p>see claims 1,6-11,14-16,19,20,24; figure 1 ---</p>	1-6,11, 12, 14-16, 19,20, 22,24
X	<p>EP 0 762 518 A (TEXAS INSTRUMENTS INC) 12 March 1997</p> <p>see claims 1-8; figure 6 ---</p>	1,2,5,6, 8,11, 14-17, 19,20, 22,26

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

2 June 1999

10/06/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patterson, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/01098

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 474 642 A (ZORINA EUGENE ET AL) 12 December 1995 see column 6, line 29 - line 58; claims 1,6; figure 6 -----	1,2,6,7, 11,14, 19,20
X	WO 93 09261 A (OPA OVERSEAS PUBLISHERS ASS) 13 May 1993 -----	1,2,5,6, 9,11,12, 14,15, 17,20,26
A	see page 4, line 7 - page 6, line 22; figure 1 -----	7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 99/01098	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0727508	A	21-08-1996	DE	19505268 A		22-08-1996
EP 0762518	A	12-03-1997	JP	9142991 A		03-06-1997
US 5474642	A	12-12-1995	RU	2030811 C		10-03-1995
			DE	69213004 D		26-09-1996
			EP	0586441 A		16-03-1994
			JP	7508855 T		28-09-1995
			AT	141740 T		15-09-1996
			WO	9221220 A		26-11-1992
			GB	2256939 A, B		23-12-1992
WO 9309261	A	13-05-1993	RU	2038410 C		27-06-1995
			RU	2037746 C		19-06-1995
			RU	2036242 C		27-05-1995
			DE	69216637 D		20-02-1997
			DE	69216637 T		24-04-1997
			EP	0610392 A		17-08-1994
			JP	7500635 T		19-01-1995
			US	5562841 A		08-10-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01098

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C16/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 727 508 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 21. August 1996 siehe Ansprüche 1,6-11,14-16,19,20,24; Abbildung 1 ---	1-6,11, 12, 14-16, 19,20, 22,24
X	EP 0 762 518 A (TEXAS INSTRUMENTS INC) 12. März 1997 siehe Ansprüche 1-8; Abbildung 6 ---	1,2,5,6, 8,11, 14-17, 19,20, 22,26

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteilhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

2. Juni 1999

10/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Patterson, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01098

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 474 642 A (ZORINA EUGENE ET AL) 12. Dezember 1995 siehe Spalte 6, Zeile 29 - Zeile 58; Ansprüche 1,6; Abbildung 6 -----	1,2,6,7, 11,14, 19,20
X	WO 93 09261 A (OPA OVERSEAS PUBLISHERS ASS) 13. Mai 1993	1,2,5,6, 9,11,12, 14,15, 17,20,26
A	siehe Seite 4, Zeile 7 - Seite 6, Zeile 22; Abbildung 1 -----	7,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01098

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0727508	A	21-08-1996	DE	19505268 A		22-08-1996
EP 0762518	A	12-03-1997	JP	9142991 A		03-06-1997
US 5474642	A	12-12-1995	RU	2030811 C		10-03-1995
			DE	69213004 D		26-09-1996
			EP	0586441 A		16-03-1994
			JP	7508855 T		28-09-1995
			AT	141740 T		15-09-1996
			WO	9221220 A		26-11-1992
			GB	2256939 A,B		23-12-1992
WO 9309261	A	13-05-1993	RU	2038410 C		27-06-1995
			RU	2037746 C		19-06-1995
			RU	2036242 C		27-05-1995
			DE	69216637 D		20-02-1997
			DE	69216637 T		24-04-1997
			EP	0610392 A		17-08-1994
			JP	7500635 T		19-01-1995
			US	5562841 A		08-10-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)